

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 6 日 (06.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/068495 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 59/62, 59/50, G02B 5/20 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梅山 智江
(UMEYAMA, Chie) [JP/JP]; 〒330-0033 埼玉県 さい
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01449 たま市 本郷町 2 3 1-5 Saitama (JP). 新本 昭樹
(SHINMOTO, Masaki) [JP/JP]; 〒338-0013 埼玉県 さい
(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 20 日 (20.02.2002) たま市 鈴谷 7-6-2-9 0 6 Saitama (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都
中央区 日本橋三丁目 1 5 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo
(26) 国際公開の言語: 日本語 (JP).
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
特願 2001-47670 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬
株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒102-8172 東京都 千代田区 富士見一丁目
1 1 番 2 号 Tokyo (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR PROTECTIVE FILM, METHOD OF USING THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 保護膜用組成物、その使用方法及びその用途

(57) Abstract: A composition for protective films which is excellent in adhesion and visible light transmittance and can form a protective film having high surface smoothness even on a substrate whose surface has not been smoothed. The protective film has extremely high resistance to thermal yellowing and is satisfactory in the property of not fouling liquid crystals. Especially when the film is used as a protective film for the colored resin film of a color filter for liquid-crystal displays, it has excellent high-temperature resistance (yellowing resistance) in ITO vapor deposition. The composition is characterized by comprising (1) an epoxy resin having at least two functional groups per molecule, (2) a polyhydric phenol compound having a cyclic terpene skeleton, and (3) an imidazole curing accelerator.

(57) 要約:

本発明は、密着性、可視光透過率に優れ、かつ基材表面が平坦化されていない場合であっても高い表面平滑性の保護膜の形成が可能であり、また、非常に高い耐熱耐黄変性、良好な耐液晶汚染性を有しており、特に液晶表示用カラーフィルターの着色樹脂膜の保護膜として使用した場合に、ITO 蒸着時の高温耐性（耐黄変性）に優れた保護膜用組成物を提供することを目的とする。

本発明の保護膜用組成物は、(1)一分子中に少なくとも2個の官能基を有するエポキシ樹脂、(2)環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物及び(3)イミダゾール系硬化促進剤を含有することを特徴とする。

明 細 書

保護膜用組成物、その使用方法及びその用途

技術分野

本発明は保護膜形成用組成物に関し、特にガラス基板等の表面に形成された着色膜（例えば着色樹脂膜）上の保護膜として好適な保護膜用組成物に関する。

技術背景

液晶表示素子は、その製造工程中に、溶剤、酸、アルカリ溶液等に浸漬処理が行われ、又、ITO形成時にスパッタリングにより素子表面が局部的に高温に曝される。このような過酷な条件から素子の劣化や損傷を防止するために、これらに対する耐性を有する保護膜の形成が一般的に行われている。このような保護膜は上記要求特性の他、液晶汚染度が低いこと、平滑性を有していること、保護膜を形成する基材及び保護膜上に形成される層に対する密着性が良好であること、液晶表示の明るさを低下させないために可視光透過率が高いこと、着色、白化、黄変等の経時変化のないこと、衝撃、歪などに耐えられる靱性を有すること等が要求されている。

従来保護膜用材料としては、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂等が提案されているが、すべての要求特性を満足するというバランスのとれた材料は未だないのが現状である。例えばアクリル系樹脂では可視光透過率には優れているが耐熱性が不十分であり、ITO (Indium Tin Oxide)等の蒸着時に膜表面にしわやクラックが生じるという問題点がある。メラミン樹脂では耐熱性は良いがガラス基板との密着性が極端に悪く、基板やフィルター上でハジキを生じやすいという問題点がある。ポリイミド樹脂は高い耐熱性を有する反面、透明性が不十分な上に樹脂の保存安定性に欠ける点や、溶解性が悪く、使用できる有機溶剤がカラーフィルターを侵すような溶剤になってしまうという問題点がある。又、エポキシ基を有するアクリル樹脂、又は特開平5-140274号、特開平5-140267号で提案されているエポキシ樹脂とオークレゾールノボラック

系硬化剤を用いた保護膜も検討されているが、密着性が不十分であったり、或いは、近年のITOの蒸着温度の高温化に伴い、蒸着時の熱による耐黄変性に劣ったりするといった問題点がある。この黄変性を克服すべく、硬化剤に酸無水物を使用する試みもなされている。しかしその反応性、吸湿性の点から保存安定性に問題があり、更に、溶解する有機溶剤が限られている上、その溶剤の安全性に問題がある等の問題点が残されている。

本発明の目的は、従来からの要求性能である密着性、可視光透過性を満足し、かつ基材表面が平坦化されていない場合であっても高い表面平滑性を有する保護膜を形成するとともに高耐熱耐黄変性、良好な耐液晶汚染性を有し、特に液晶表示用カラーフィルター着色樹脂膜の保護膜として使用した場合の、ITO蒸着時の耐性および耐液晶汚染性に優れた保護膜形成用組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の骨格を有する多価フェノール化合物を硬化剤として含有するエポキシ樹脂組成物が上記性能を同時に満足することを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、

(1) (i) 一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(ii) 環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物及び (iii) イミダゾール系硬化促進剤を含有することを特徴とする保護膜用組成物、

(2) 環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物が、環状テルペン化合物一分子にフェノール類2分子を付加させた化合物である上記第(1)項に記載の保護膜用組成物、

(3) 環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物が、環状テルペン化合物一分子にフェノール類2分子を付加させた化合物に、酸性触媒の存在下にさらにアルデヒド類及び／又はケトン類を縮合反応させて得られた化合物である上記第(1)項に記載の保護膜用組成物、

(4) エポキシ樹脂が、脂環式多官能エポキシ樹脂である上記第(1)～(3)項の何れか1項に記載の保護膜用組成物、

(5) テルペン骨格含有多価フェノール化合物のフェノール骨格が、フェノール、

o-クレゾール、2, 6-キシレノール及びo-アリルフェノールからなる群から選ばれた1種以上に由来するものである上記第(1)～(3)項の何れか1項に記載の保護膜用組成物、

(6) テルペン骨格含有多価フェノール化合物のフェノール骨格が、フェノール、o-クレゾール、2, 6-キシレノール及びo-アリルフェノールからなる群から選ばれた1種以上に由来するものである上記第(4)項に記載の保護膜用組成物、

(7) イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロー〔1, 2-a〕ベンズイミダゾールである上記第(1)～(3)項の何れか1項に記載の保護膜用組成物、

(8) イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロー〔1, 2-a〕ベンズイミダゾールである上記第(4)項に記載の保護膜用組成物、

(9) イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロー〔1, 2-a〕ベンズイミダゾールである上記第(5)項に記載の保護膜用組成物、

(10) イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロー〔1, 2-a〕ベンズイミダゾールである上記第(6)項に記載の保護膜用組成物、

(11) 上記第(1)～(10)項の何れか1項に記載の保護膜用組成物を用いて得られる透明薄膜、

(12) カラーフィルター保護膜としての上記第(11)項に記載の透明薄膜、

(13) 上記第(1)～(10)項の何れか1項に記載の保護膜用組成物を液晶表示素子の保護膜として使用することを特徴とする使用方法、

(14) 上記第(12)項に記載の透明薄膜を有するカラーフィルターを備えた液晶表示装置、

(15) (i) 一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(ii) 環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物及び(iii) イミダゾール系硬化促進剤を含有することを特徴とする高可視光透過率膜用組成物、に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明について詳細に説明する。なお、以下において「%」および「部」は、特記しない限りそれぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

本発明における一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（多官能エポキシ樹脂）としては、例えばポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、脂環式多官能エポキシ樹脂、脂肪族系多官能エポキシ樹脂、複素環式多官能エポキシ樹脂、グリシジルエステル系多官能エポキシ樹脂、グリシジルアミン系多官能エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化した多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独で用いても、また、2種以上を混合しても良い。

これらの多官能エポキシ樹脂の中で好ましいエポキシ樹脂は、脂環式多官能エポキシ樹脂であり、透明性により好ましい効果を与える場合がある。脂環式多官能エポキシ樹脂の中では、脂肪族環が炭素数6のシクロヘキサン環である脂環式多官能エポキシ樹脂が好ましい。例えば2, 2-ビス（ヒドロキシフェニル）-1-ブタノールと1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンを重縮合させた化合物を原料としたエポキシ樹脂はより好ましいものの1つである。また、シクロヘキサン環を有する好ましい脂環式多官能エポキシ樹脂は、例えばダイセル化学工業株式会社よりEHP E 3150（以下エポキシ樹脂Aという）等として入手可能である。なお、脂環式多官能エポキシ樹脂は単独で用いても、他の上記多官能エポキシ樹脂と併用してよい。また、場合により、得られる塗膜の耐熱耐黄変性、透明性等の物性を阻害しない範囲内で他の単官能エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等を混合してもよい。

上記エポキシ樹脂A以外の多官能エポキシ樹脂を具体的に例示すれば下記の通りである。

ポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4, 4'-ビフェノ

ール、ジメチル-4, 4'-ビフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシノール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂が挙げられる。

各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のビスフェノール類、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物が挙げられる。

脂環式多官能エポキシ樹脂としてはシクロヘキサン等の脂肪族環骨格を有する脂環式多官能エポキシ樹脂、脂肪族系多官能エポキシ樹脂としては1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類、複素環式多官能エポキシ樹脂としてはイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式多官能エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂としてはヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸エステル類からなるエポキシ樹脂、グリシジルアミン系多官能エポキシ樹脂としてはアニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としてはブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等の

ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

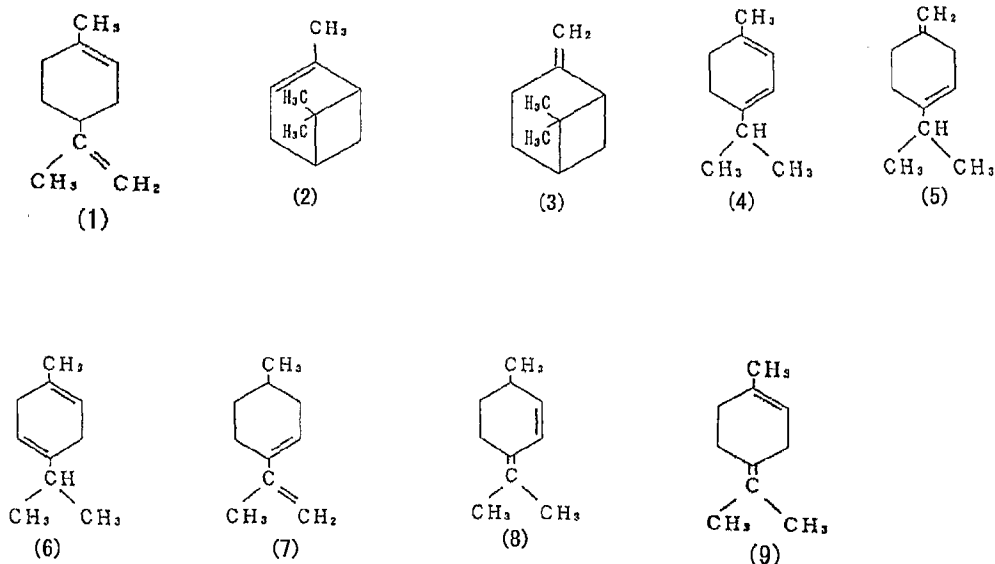
また、場合により併用してもよい単官能エポキシ樹脂としては脂環式単官能エポキシ樹脂、脂肪族系単官能エポキシ樹脂、複素環式単官能エポキシ樹脂、グリシジルエステル系単官能エポキシ樹脂、グリシジリアルミン系単官能エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化した単官能エポキシ樹脂等が挙げられる。

本発明の組成物においては、多官能エポキシ樹脂として脂環式多官能エポキシ樹脂を単独で使用するか又は脂環式多官能エポキシ樹脂と他の多官能エポキシ樹脂を併用するのが好ましい。従ってより好ましい本発明組成物においては、全多官能エポキシ樹脂（１００部）中の脂環式多官能エポキシ樹脂の含量割合は３０～１００部、好ましくは４０～１００部含有されることが好ましい。残部は他の多官能エポキシ樹脂であり、その含量は０～７０部、好ましくは０～６０部である。脂環式多官能エポキシ樹脂に配合する好ましい他の多官能エポキシ樹脂としては例えば、ノボラック樹脂をグリシジリエーテル化したエポキシ樹脂、より好ましくは置換基（ヒドロキシ基、炭素数１～３のアルキル基等）を有してもよいフェノールを使用したフェノールノボラック樹脂が挙げられる。

また、本発明の組成物において、多官能エポキシ樹脂に、所望により配合してもよい単官能エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等は、塗膜の耐熱耐黄変性、透明性等の物性を実質的に低下させない範囲内であれば特に制限はないが、通常多官能エポキシ樹脂１００部に対して０～２０部程度の範囲である。

本発明において用いられる環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物は硬化剤として作用するもので、分子中に環状テルペン骨格とフェノール性水酸基を２以上有する化合物であれば特に制限はない。具体的には、例えば日本特許２５７２２９３号に詳細に記載されているように、環状テルペン化合物とフェノール類とを反応させて、環状テルペン化合物一分子にフェノール類が約２分子の割合で付加した環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物、またはそれを酸性触媒の存在下にアルデヒド類及びケトン類からなる群から選ばれる１種以上と縮合させて得られる化合物（高分子量化した環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物）等が挙げられる。

環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物の原料として使用される環状テルペン化合物としては、リモネン（下記式（1））、リモネンの光学異性体であるジペンテン、 α 型ピネン（下記式（2））、 β 型ピネン（下記式（3））、 α 型テルピネン（下記式（4））、 β 型テルピネン（下記式（5））、 γ 型テルピネン（下記式（6））、3，8型メタンジエン（下記式（7））、2，4型メタンジエン（下記式（8））、テルピノーレン（下記式（9））等のモノテルペン化合物（イソプレレン単位2個が生合成により環化結合した化合物）が挙げられる。

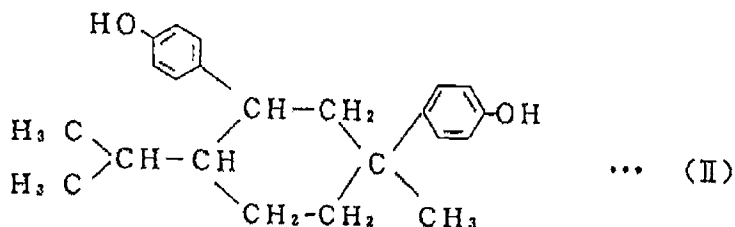
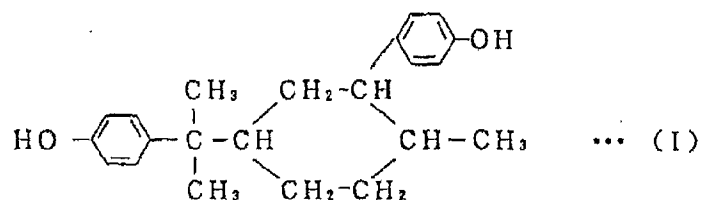


環状テルペン化合物に付加させるフェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、2，6-キシレノール及び*o*-アリルフェノール等の非置換又は炭素数1～3のアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基等で置換されたフェノールが挙げられる。これらの中でフェノール又は*o*-クレゾールが好ましく、フェノールが特に好ましい。

反応は、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、三フッ化ホウ素等の酸触媒の存在下で行い、通常は、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類等の溶媒が使用される。

こうして得られた環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物は、リモネンとフェノールを反応させた化合物を例にとると下記式（I）と式（II）の化合物の

混合物であると推定され、構造の特定は困難である。



また、高分子量化した環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物の製造に使用されるアルデヒド類又はケトン類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、アセトン、シクロヘキサノン等の炭素数1～6の脂肪族アルデヒド若しくはケトン又はヒドロキシ基などの置換基を有してもよいベンズアルデヒドなどが挙げられる。

該環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物は本発明において硬化剤として作用し、通常単独で使用されるが場合により、他の硬化剤を組み合わせ用いてもよい。併用する場合には、得られる硬化物の耐熱耐黄変性、可視光透過率等の物性を低下させない範囲で、使用するのが好ましい。併用する硬化剤としては酸無水物系硬化剤、カルボン酸系硬化剤、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤等を挙げることができる。

酸無水物系硬化剤の具体例としては、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸

無水物が挙げられる。

アミン系硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン、ジシアンジアミド、1-(o-トリル)ビグアニド等のグアニジン類が挙げられる。

フェノール系硬化剤の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂等が挙げられる。

ヒドラジド系硬化剤の具体例としては、カルボジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジ

ド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、ヘキサデカンジオヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1, 4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 4-シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、N, N'-ヘキサメチレンビスセミカルバジド、イタコン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド系硬化剤、ピロメリット酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド等の多官能ヒドラジド系硬化剤が挙げられる。

硬化剤は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対する硬化剤の官能基の当量比において通常0.2～1.8、好ましくは0.4～1.4、更に好ましくは0.6～1.2の範囲で用いられる。

本発明においては、好ましい硬化促進剤として、イミダゾール系硬化促進剤が用いられる。他にエポキシ樹脂の硬化を促進する触媒として知られている化合物、例えば第3級アミン類、ホスフィン類等、物性を阻害しない範囲内であれば併用して用いることが出来る。イミダゾール系硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ-[1, 2-a]ベンズイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-エチル, 4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾール

イソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール又は1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール等の各種イミダゾール化合物が挙げられる。これらの中で、エポキシ基とフェノール性水酸基の反応を優先的に促進する触媒が好ましく、例えば2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ-[1,2-a]ベンズイミダゾールがより好ましい。

これらイミダゾール系硬化促進剤の使用量としては、エポキシ樹脂100部に対して通常0.1部以上、好ましくは0.3部以上、更に好ましくは0.5部以上であり、かつ7部以下、好ましくは5部以下、より好ましくは4部以下、更に好ましくは3.5部以下である。イミダゾール系硬化促進剤の使用量があまり少ない場合、充分な架橋反応が起こりにくく、保護膜の耐熱性に悪影響を及ぼし、又、多すぎる場合、経時安定性や硬化時の耐黄変性、耐液晶汚染性を低下させる可能性が有る。

本発明の保護膜用組成物には、必要に応じて、カップリング剤、界面活性剤、酸化安定剤、光安定剤、耐湿性向上剤、チキソトロピー付与剤、消泡剤、他の各種の樹脂、粘着付与剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を配合することもできる。

用いうるカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)

オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N-(β-アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のジルコニウム、或いはアルミニウム系カップリング剤が挙げられる。これらの中でシラン系カップリング剤が好ましく、エポキシ基を有するシランカップリング剤がより好ましい。カップリング剤を使用する事により基材との密着性が向上し、かつ耐湿信頼性に優れた保護膜が得られる。

カップリング剤の使用量はエポキシ樹脂100部に対して、0.1～5部、好ましくは0.5～4部程度である。

又、界面活性剤は保護膜用組成物の塗布適性を向上させるために添加するものである。例えばシリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が用いられ、その添加量としては、エポキシ樹脂100部に対し、通常0.001～0.5部、好ましくは0.08～0.3部である。

本発明の保護膜用組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、イミダゾール系硬化促進剤、並びに必要に応じ各種添加剤を有機溶媒中に均一に溶解させることによりワニスとして得ることができる。この場合通常固形分濃度が10%以上、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上で、かつ50%以下、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下程度になるよう調製すればよい。これらの濃度はエポキシ樹脂組成物により適宜調整すればよく、塗膜などの効率化等を考えれば25℃における粘度が2～30mPa・s、好ましくは4～15mPa・sになるように調製すればよい。

該有機溶媒の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、好ましくは炭素数1～4の低級アルコール、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール等のグリコールエーテル類、好ましくは炭素数1~4のアルキレングリコールの炭素数1~4の低級エーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチルエトキシプロピオラート等のアルキレングリコールエーテルアセテート類、好ましくは炭素数1~4のアルキレングリコールの炭素数1~4の低級エーテルアセテート、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸プロピル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル等のエステル類、好ましくはヒドロキシ基、炭素数1~4の低級アルキル基で置換されていてもよい炭素数2~4の脂肪酸の炭素数1~4のアルキ

ルエステル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられる。

これらのうち、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤の溶解性、及び有機溶剤との反応性、揮発による濃度的な経時変化、人体に対する毒性等を考慮すると、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の炭素数2～3のアルキレングリコールの炭素数1～4の低級エーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、エステル類が好ましい。

又、これら有機溶剤の使用量については特に限定はされず、所望膜厚、表面平滑性、成膜方法等に応じ、調節し、塗布適性を付与すればよい。

このようにして得られる本発明の塗膜用組成物により形成される塗膜は、ガラス、木、金属、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を有し、平滑性、耐熱耐黄変性、透明性、靱性に優れていることから、例えば各種保護膜等として、特に有機EL素子やプラズマディスプレイパネルといった高可視光透過率を要求される箇所における塗膜（高可視光透過率塗膜）として有用である。また、更に液晶汚染性に優れることより、液晶表示用カラーフィルター等の着色樹脂膜の上に保護膜を形成させる場合あるいは液晶表示用カラーフィルターの平滑層の形成に際し特に有用である。この場合、本発明の保護膜用組成物を硬化して得られる透明薄膜はカラーフィルターから溶出するイオン性不純物が液晶を汚染するのを効果的に防ぐ機能がある。

ここで、カラーフィルター保護膜等の保護膜として使用する場合は、通常スピンコート法により塗布が行われる。膜厚は通常、加熱硬化後0.1～10 μm に、好ましくは0.5～8 μm になるような条件で塗布される。この際、塗布作業を効率的に行うため、本発明の組成物の25℃における粘度を2 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、好ましくは4 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、更に好ましくは5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上で、かつ、30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは15 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは13 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下になるように、通常有機溶剤の使用量で調整する。塗布後の乾燥、硬化条件は組成物溶液中の成分割合配合比、溶剤の種類によって最適な条件を選択する必要があるが、通常、70～100℃でプリベークを行い溶剤を除去した後、1

50～250℃で10分～1.5時間ポストバークを行い硬化させる。硬化温度は一定でなくても良く、例えば昇温させながら硬化を行ってもよい。プリバーク溶媒除去、及びポストバーク硬化はオープン、ホットプレート等を用いて行うことができる。

上記のようにして本発明の保護膜（本発明の透明薄膜）を形成したカラーフィルターは液晶表示装置等に好適に使用することができる。通常の液晶表示装置はカラーフィルター部（必要に応じてITO製膜、ITOパターンニングが施される）、液晶部、バックライト部及び偏光フィルム部から構成されるので、そのカラーフィルター部に本発明の保護膜を施したカラーフィルターを使用することにより、本発明の液晶表示装置とすることができる。

実施例

以下、実施例を以って本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

保護膜用組成物として表1の実施例1の欄に示す組成（数値は「部」）のものをプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解して、固形分濃度25%、粘度5.2mPa・s（R型粘度計、10rpmでの測定）の保護膜用組成物を調製した。次に厚さ0.7mmのガラス基板上に、前記組成物をスピナーを用いて、硬化後の厚さが2ミクロンになるように塗布し、100℃、2分の条件でプリバークを行った後、220℃、20分の条件で硬化し、本発明の透明薄膜を得た。得られた透明薄膜の評価結果（評価方法は後述）を表2に示す。

実施例 2～3、比較例 1～2

保護膜用組成物として表1の実施例2～3及び比較例1～2の各欄に示す組成のものを用いた以外は実施例1と同様に行い透明薄膜を作成した。これらの評価結果を表2に示した。

実施例 4～6

保護膜用組成物として表1の実施例1～3の各欄に示す組成のものを用い、ガ

ラス基板の代わりに微細パターン化したカラーフィルター（ガラス基板の表面に着色樹脂膜が形成されたもの）を用いた以外は実施例 1 と同様にして得られた保護膜につき評価した結果を表 3 に示した。

表1

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
エポキシ樹脂A	100	50	100	100	100
エポキシ樹脂B		50			
硬化剤A	88	83		88	
硬化剤B			94		
硬化剤C					58
促進剤A	3	3	2		2
促進剤B				3	
カップリング剤	2	2	2	2	2
界面活性剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

表 1 中

エポキシ樹脂A：シクロヘキサン環上にエポキシ基を有する多官能シクロヘキサンエポキシ樹脂（エポキシ当量：約 180 g/e q）（商品名：EHPE3150、ダイセル化学工業株式会社製）

エポキシ樹脂B：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量：201 g/e q）（商品名：EOCN-1020-80、日本化薬株式会社製）

硬化剤A：テルペン骨格含有ジフェノール（水酸基当量：158 g/e q、軟化点 120℃）（商品名：YP-90（高純度品）、ヤスハラケミカル株式会社製）

硬化剤B：ノボラック型テルペン骨格含有フェノール樹脂（水酸基当量：170 g/e q）（商品名：エピキュアMP402FPY、日本エポキシレジン株式会社製）

硬化剤 C : フェノールノボラック樹脂 (水酸基当量 : 105 g/e q) (商品名 : HF-1、明和化成株式会社製)

促進剤 A : 2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロー [1, 2-a] ベンズイミダゾール

促進剤 B : トリフェニルフォスフィン (北興化学製リン系硬化促進剤)

カップリング剤 : エポキシシラン系カップリングサイラエース S-510 (株式会社味の素製)

界面活性剤 : フッ素系界面活性剤メガファック F470 (大日本インキ株式会社製)

表2

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
黄変性	230°C	◎	◎	◎	◎	×
	240°C	○	○	○	○	×
耐液晶汚染性		○	○	○	×	×
(保持率)		23.7%	28.1%	25.9%	0.86%	4.95%
Tg/DMA		240°C	228°C	259°C	225°C	217°C

表3

		実 施 例		
		4	5	6
黄変性	230°C	◎	◎	◎
	240°C	○	○	○

表1～表3において評価方法、及び判定基準は以下のとおりである。

1. 耐熱性試験 (塗膜黄変性試験)

得られた保護膜を、230°C、240°Cのオーブンにそれぞれ30分間放置し、

保護膜の黄変性を目視により判定した。判定基準は、高温放置する前の塗膜に比較し、◎が全く変化なし、○がほとんど変化なし、×が黄変し使用に耐えないものを示した。

2. 耐液晶汚染性試験

得られた保護膜を、カッターナイフで削りとり、50mgを標準液晶50g中に秤り取り、100℃で72時間放置後の、上澄み液晶の比抵抗値を測定し、抵抗値の低下がほとんど無いものを○、一桁以上低下しているものを×と示した。

尚、上記の測定において、上澄み液晶の比抵抗値（A）と液晶のみを同様に加熱した後の比抵抗値（B）を測定し、次式に基づき比抵抗値の保持率を算出し表2に併せて示した。

$$\text{保持率} = (A/B) \times 100 (\%)$$

3. ガラス転移温度測定

表1において、実施例1～3、比較例1～2のうち、溶剤を除いた組成を、熱ロールで混練し、トランスファー成型後、220℃、20分の条件でポストキュアを行ったものをサンプルとし、DMA ; Differential Mechanical Analysis（東洋精機（株）製、レオログラフソリッド、昇温速度2℃/分）によりガラス転移温度（T_g）を測定した。この時トランスファー成型条件は、175℃、5分で行った。s

産業上の利用可能性

本発明の保護膜用組成物は、透明性、耐液晶汚染性に優れる上、特に高い耐熱温度を有しており、着色樹脂膜の保護に有利で、特にカラー液晶表示装置においてその信頼性を向上することができる。

請 求 の 範 囲

1. (1)一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(2)環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物及び(3)イミダゾール系硬化促進剤を含有することを特徴とする保護膜用組成物。
2. 環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物が、環状テルペン化合物一分子にフェノール類2分子を付加させた化合物である請求の範囲第1項に記載の保護膜用組成物。
3. 環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物が、環状テルペン化合物一分子にフェノール類2分子を付加させた化合物に、酸性触媒の存在下にさらにアルデヒド類及び／又はケトン類を縮合反応させて得られた化合物である請求の範囲第1項に記載の保護膜用組成物。
4. エポキシ樹脂が、脂環式エポキシ樹脂である請求の範囲第1～3項の何れか1項に記載の保護膜用組成物。
5. テルペン骨格含有多価フェノール化合物のフェノール骨格が、フェノール、 α -クレゾール、2, 6-キシレノール及び α -アリルフェノールからなる群から選ばれた1種以上に由来するものである請求の範囲第1～3項の何れか1項に記載の保護膜用組成物。
6. テルペン骨格含有多価フェノール化合物のフェノール骨格が、フェノール、 α -クレゾール、2, 6-キシレノール及び α -アリルフェノールからなる群から選ばれた1種以上に由来するものである請求の範囲第4項に記載の保護膜用組成物。
7. イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ-[1, 2-a]ベンズイミダゾールである請求の範囲第1～3項の何れか1項に記載の保護膜用組成物。
8. イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ-[1, 2-a]ベンズイミダゾールである請求の範囲第4項に記載の保護膜用組成物。
9. イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ-[1, 2-a]ベンズイミダゾールである請求の範囲第5項に記載の保護膜用組成物。
10. イミダゾール系硬化促進剤が、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ-[1,

2 - a] ベンズイミダゾールである請求の範囲第 6 項に記載の保護膜用組成物。

1 1. 請求の範囲第 1 ~ 1 0 項の何れか 1 項に記載の保護膜用組成物を用いて得られる透明薄膜。

1 2. カラーフィルター保護膜としての請求の範囲第 1 1 項に記載の透明薄膜。

1 3. 請求の範囲第 1 ~ 1 0 項の何れか 1 項に記載の保護膜用組成物を液晶表示素子の保護膜として使用することを特徴とする使用方法。

1 4. 請求の範囲第 1 2 項に記載の透明薄膜を有するカラーフィルターを備えた液晶表示装置、

1 5. (i) 一分子中に少なくとも 2 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(ii) 環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物及び (iii) イミダゾール系硬化促進剤を含有することを特徴とする高可視光透過率膜用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G59/62, C08G59/50, G02B5/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G59/62, C08G59/50, G02B5/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-2758 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01),	1-2, 4-6, 11, 15
Y	Claims; Par. Nos. [0001], [0005], [0012] to [0013], [0018] (Family: none)	13-14
X	JP 2001-19653 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01),	1-2, 4-6, 11, 15
Y	Claims; Par. Nos. [0002], [0010], [0019], [0020] (Family: none)	13-14
P, X	JP 2002-12819 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 January, 2002 (15.01.02), Claims; Par. Nos. [0007] to [0008], [0015] (Family: none)	1-2, 4-6, 11-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May, 2002 (20.05.02)

Date of mailing of the international search report

04 June, 2002 (04.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G59/62, C08G59/50, G02B5/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G59/62, C08G59/50, G02B5/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-2758 A (日本化薬株式会社) 2001. 01. 09, 特許請求の範囲, [0001]段落, [0005]段落, [0012]-[0013]段落, [0018]段落 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 11, 15 13-14
X Y	JP 2001-19653 A (日本化薬株式会社) 2001. 01. 23, 特許請求の範囲, [0002]段落, [0010]段落, [0019]段落, [0020]段落 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 11, 15 13-14
PX	JP 2002-12819 A (日本化薬株式会社) 2002. 01. 15, 特許請求の範囲, [0007]-[0008]段落, [0015]段落 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 11-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 05. 02

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455